

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-71437

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25			C 0 3 C 17/25	Z
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
B 0 8 B 7/00			B 0 8 B 7/00	
C 0 3 C 17/34			C 0 3 C 17/34	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-228307

(22)出願日 平成7年(1995)9月5日

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71)出願人 591243103

財団法人神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(71)出願人 591115936

藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

(74)代理人 弁理士 阿仁屋 節雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窓用ガラス

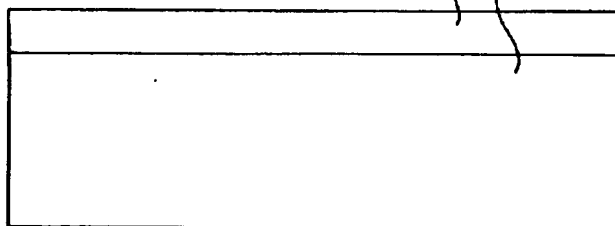
(57)【要約】

【課題】 窓用ガラスとして十分な光透過性を有しつつ高い油脂分解活性に基づく防汚機能を備えた自己クリーニング性を有する新規な窓用ガラスを提供する。

【解決手段】 ガラス板1の少なくとも一方の面に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜2を設けた窓用ガラスであって、前記酸化チタン薄膜2を、波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率が50%以下であるとともに、少なくとも300~400nmの波長の光を含む紫外線を5mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射したときに薄膜1cm<sup>2</sup>あたり1時間につきリノール酸を0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことにより、窓用ガラスとしての十分な光透過性を確保しつつ特に通常の生活空間で付着する程度の量の油脂成分をも効果的に分解して画期的な自己クリーニング性能を得ることを可能にした。

2 酸化チタン薄膜

1 ガラス板



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ガラス板の少なくとも一方の面に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設けた窓用ガラスであって、前記酸化チタン薄膜を、波長 550 nm の光に対する直線透過率が 50% 以上で、かつ波長 350 nm の光に対する直線透過率が 50% 以下であるとともに、少なくとも 300~400 nm の波長の光を含む紫外線光を 5 mW/cm<sup>2</sup> の強度で照射したときに薄膜 1 cm<sup>2</sup> あたり 1 時間につきリノール酸を 0.5 μg 以上分解する能力を有するもので構成したことを特徴とする窓用ガラス。

【請求項 2】前記酸化チタン薄膜の膜厚が 0.1~5 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載の窓用ガラス。

【請求項 3】前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の窓用ガラス。

【請求項 4】前記酸化チタン薄膜は、銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種の添加物をチタニウム原子に対して 0.05~5 原子% 含むことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の窓用ガラス。

【請求項 5】前記窓用ガラスと酸化チタン薄膜との間にプレコート薄膜を設けたことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の窓用ガラス。

【請求項 6】前記プレコート薄膜の膜厚が 0.02~1 μm であることを特徴とする請求項 5 に記載の窓用ガラス。

【請求項 7】前記プレコート薄膜が SiO<sub>2</sub> を主成分とする材料からなる薄膜であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の窓用ガラス。

【請求項 8】前記プレコート薄膜の少なくとも一層には酸化インジウムおよび／または酸化錫を主成分とする材料からなる薄膜が含まれることを特徴とする請求項 5 ないし 7 のいずれかに記載の窓用ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は優れた防汚、抗菌、脱臭機能を有する窓用ガラス、中でも建築物の窓ガラス、または自動車、電車などの輸送車両用窓ガラスに好適な自己クリーニング性を有する新規な窓用ガラスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ビルなどの建築物や自動車、電車などの輸送車両用窓ガラスは、室内から出てくるタバコのヤニや油のミストにより表面が汚染され、埃やゴミが付着しやすい状態となっている。この対策の一つとしてガラス体の表面をフッ素樹脂でコーティングしたり、ガラスそのものにフッ素を導入したりして表面の撥水性を高めて防汚性を出す試みがなされているが、加工コストが高

で、付着そのものの防止には余り効果がなく結局のところ清掃の頻度を上げるしか方法はないため、根本的な良い解決策は見当たらなかった。

【0003】一方、従来から酸化チタンを中心とする光触媒を利用して大気中の汚染物質などを除去分解しようとする試みは広く行われてきた（例えば、特開平 6-385 号公報特開平 6-49677 号公報など）。石英ガラス基板に RF スパッター法により 1 μm 厚みの酸化チタン薄膜を付けて水素発生用光半導体電極とした試み（特開昭 60-44053 号公報）や放電灯用ガラス管の表面に光触媒粉末を塗布して脱臭作用を持たせる試み（特開平 1-169866 号公報）等もなされている。また、イオンブレーティング法により眼鏡レンズの表面に酸化チタン膜をつけて、周囲の悪臭成分を分解させようという試み（特開平 2-223909 号公報）も行われている。

## 【0004】

【発明が解決すべき課題】前記特開平 1-169866 号公報に記載された放電灯では、放電容器の外表面に粒径 500 オングストロームのアナターゼ型酸化チタンの粉末を塗布しただけのもので、光透過率や耐摩耗性が劣っている。仮に、塗布した酸化チタン粉末を焼き付けたとしても高温が必要な上に光透明性に劣るものしか得られないことは明らかである。従って得られる光触媒効果も小さく、表面に粉末が付いた凹凸の激しい状態であるため汚れや埃がつきやすい構造となっていた。また、特開平 2-223909 号公報に記載されている空気浄化眼鏡ではイオンブレーティング法などの物理的方法により酸化チタン薄膜をガラスレンズ表面に設けているものの、酸化チタンの同定や薄膜の結晶構造、脱臭効果の判定等について客観的構成やデータの開示がほとんどなされていない。

【0005】また、従来は、酸化チタンを薄膜状に形成して実用レベルの光触媒作用を得るには、酸化チタンゾルを基板上に焼結形成するか、酸化チタンの微粉末をバインダーとともに塗布焼成する以外に適当な方法はないと考えられていた。しかし、前者では高い活性を有しある程度光透過性のあるものが得られても実用に耐える膜強度を得るには焼結温度をガラス軟化点以上の温度に設定する必要があり、実際に窓用のガラス体へ応用することは困難であった。また、後者の場合は微粉末化した酸化チタンのため光透過性が低い上に、表面の凹凸が激しいので前述したように汚れや埃がつきやすいものであった。

【0006】また、スパッタ法などの物理的成膜方法による光半導体薄膜として特開昭 60-44053 号公報に記載されているものは、光半導体としての水素発生用に石英基板に成膜したもので、本発明が目的とする輸送車両などの窓用ガラスに付与する油脂分解のための光触媒薄膜には不適當なものである。確かに石英基板では薄

い酸化チタン薄膜でもある程度の活性のあるものは得られるものの窓用ガラスとしては使用できない。

【0007】さらに、従来の酸化チタンを付けたガラス体は、粉末やゾルを使用したものであるため実質的に不透明で光透過性が低く、窓の外側からの光は大気中の汚染物質が最も付着しやすい窓の内側の酸化チタン層の最外表面へ到達しにくい欠点があった。そのため、利用できる光の量も透明な酸化チタン薄膜が付いている場合と比較すると格段に少なく汚染物質の分解量も少ない上に、表面の凹凸に起因する汚れや油のミストが付きやすいという欠点があった。

【0008】本発明は、上述の背景のもとでなされたものであり、窓用ガラスとしての十分な光透過性を確保しつつこの光透過性を活用して十分な光触媒作用の得られる酸化チタン薄膜を表面に設けることによって特に通常の生活空間で付着する程度の量の油脂成分をも効果的に分解して画期的な自己クリーニング性能を得ることを可能にした新規な窓用ガラスを提供することを目的としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明にかかる窓用ガラスは、（構成1）ガラス板の少なくとも一方の面に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設けた窓用ガラスであって、前記酸化チタン薄膜を、波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率が50%以下であるとともに、少なくとも300~400nmの波長の光を含む紫外線光を5mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射したときに薄膜1cm<sup>2</sup>あたり1時間につきリノール酸を0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことを特徴とする構成とし、この構成1の態様として、（構成2）前記酸化チタン薄膜の膜厚は0.1~5μmであることを特徴とする構成とし、構成1または2の態様として、（構成3）前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする構成とし、構成1ないし3のいずれかの態様として、

（構成4）前記酸化チタン薄膜は、銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種の添加物をチタニウム原子に対して0.05~5原子%含むことを特徴とする構成とし、構成1ないし4のいずれかの態様として、

（構成5）前記窓用ガラスと酸化チタン薄膜との間にブレコート薄膜を設けたことを特徴とする構成とし、この構成5の態様として、（構成6）前記ブレコート薄膜の膜厚が0.02~1μmであることを特徴とする構成とし、構成5または6の態様として、（構成7）前記ブレコート薄膜がSiO<sub>2</sub>を主成分とする材料からなることを特徴とする構成とし、構成5ないし7のいずれかの態様として、（構成8）前記ブレコート薄膜の少なくとも一層には酸化インジウムおよび／または酸化錫を主成分とする材料からなる薄膜が含まれることを特徴とする構

成とした。

【0010】

【作用】上記の構成1によれば、ガラス板の少なくとも一方の面に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設けた窓用ガラスであって、前記酸化チタン薄膜を、波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率が50%以下であるとともに、少なくとも300~400nmの波長の光を含む紫外線光を5mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射したときに薄膜1cm<sup>2</sup>あたり1時間につきリノール酸を0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことにより、窓用ガラスとしての十分な光透過性を確保しつつ特に通常の生活空間で付着する程度の量の油脂成分をも効果的に分解するという画期的な自己クリーニング性能を得ることを可能にしている。それゆえ、例えば、建築物、あるいは、自動車や電車などの輸送車両用の窓ガラスとして用いると、従来は、その除去が非常に困難であったこれらに付着する油煙、タバコのヤニなども室内・室外の光によってガラスに付着すると同時に比較的容易に分解して除去してしまい、何等手を加えることなく、常時所期の清浄な状態を自動的に維持できるという画期的な窓用ガラスとすることができる。勿論、一般的に分解が非常に困難といわれている油脂成分さえも分解できる性能を有することから、抗菌、脱臭機能をも合わせ持つ。

【0011】なお、ここで、油脂分の発生量としては、例えば電気化学および工業物理化学vol163 No.1 p11(1995)に記載されているように、一般家庭の厨房のレンジ上部の換気扇付近という極めて大量の油脂の付着が予想される場所でも0.1mg/cm<sup>2</sup>・日であり、一般家庭の居間でたばこのヤニやタールの汚染量は1μg/cm<sup>2</sup>・日以下であると報告されていることから、通常の居住空間を考えた場合は0.5μg/cm<sup>2</sup>・Hrという値は付着する油脂分の想定量として十分な値であると言える。また、室内空間に微量含まれる悪臭成分、室内の空間に浮遊する雑菌なども本発明にかかる自己クリーニング性窓用ガラスの表面に付着すれば容易に分解し死滅されるということができる。

【0012】構成2によれば、酸化チタン薄膜の膜厚を0.1~5μmにすることによって十分な光触媒活性を有し同時に波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上有する酸化チタン薄膜が得られる。この場合、膜厚を0.1μm未満にすると十分な光触媒活性が得られなくなる。また、膜厚を5μmを超えたものとするとなつて十分な透明性を確保できなくなるので好ましくない。

【0013】構成3によれば、酸化チタン薄膜をアナターゼ結晶が含まれるものとするることにより、より触媒活性の高いものとすることができる。

【0014】構成4によれば、酸化チタン薄膜に、銀、銅、亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加物をチタニウム原子に対して0.05~5原子%添加することにより、触媒活性特に脱臭特性の向上や抗菌活性の向上を図ることが可能である。これらの添加物は、種々の添加方法により添加することが可能であるが、微量な添加物を均一に添加する方法として、光触媒作用による光還元法がこの場合最も容易であり優れている。これによって、例えば銀の添加の場合には、光照射されている時だけでなく光照射されていない時でも抗菌活性を高く維持できる利点があり、亜鉛の添加の場合には酸化チタンの固体酸性を低下させて酸性物質でも表面に吸着しやすくすることができるため、それらの分解除去に有利である。

【0015】構成5によれば、ガラス体と酸化チタン薄膜との間にプレコート薄膜を設けることにより、ガラス体の成分の一部が酸化チタン薄膜に拡散浸透して酸化チタン薄膜の光触媒作用が低下するといった弊害を防止することができる。また、これによりガラス体の材質の選択の幅を拡大することが可能となった。さらには、ガラス体に直接酸化チタン薄膜を形成する場合には、ガラス体の物質が酸化チタン薄膜に浸透してもそれが電荷分離作用を行う酸化チタンには至らない程度に酸化チタンの膜厚を厚くする必要があったが、その必要がなくなったことで、ガラス体の材質如何にかかわらず酸化チタン薄膜の膜厚を著しく薄くしても十分な光触媒作用を得ることが可能となった。

【0016】プレコート薄膜の膜厚は、構成6のように0.02~1 $\mu\text{m}$ であれば、プレコート薄膜として採用可能な物質一般を考慮した場合でも、十分な透明性を確保した上でガラス体からの阻害物質の浸透を防止する効果を得ることができる。逆に、0.02 $\mu\text{m}$ 未満では十分な浸透阻止効果が得られず、1.0 $\mu\text{m}$ を超えた膜を形成しても浸透阻止効果にはそれ以上有利な点は生じないばかりでなく、成膜操作が煩雑になると共に、材料によっては透明性を確保できなくなる場合があるからである。

【0017】基体となるガラス体には通常、構成7のように $\text{SiO}_2$ を主成分とする材料でプレコート薄膜を構成すれば、最良の透明性と物質浸透阻止効果を確保できる。

【0018】構成8によれば、前記プレコート薄膜の少なくとも一層には酸化インジウムおよび/または酸化錫を主成分とする材料からなる薄膜が含まれているため、 $\text{SiO}_2$ 薄膜と同様な基体のガラス体からの物質浸透阻止効果だけではなく、酸化インジウムおよび/または酸化錫薄膜に由来する導電性により、このガラス体に電磁波シールド機能を持たせることが可能である。一般の建築物、例えばビルなどでは外部からの電磁波の侵入経路として窓ガラス経由が最も多いとされており、窓用ガラ

スに自己クリーニング性と併せて電磁波シールド機能を付与することは極めて価値が高いと言える。

【0019】

【実施の形態】

<実施例1>図1は本発明の実施例1にかかる窓用ガラスの断面図である。以下、図1を参照にしながら実施例1の窓用ガラスを説明する。

【0020】図1においては基体となるガラス板1にソーダ石灰ガラスを使用した。即ち、片面の表面に酸化チタン薄膜2を形成したものである。酸化チタン薄膜2はアナターゼ結晶を含む膜厚4.7 $\mu\text{m}$ の酸化チタン薄膜である。これは次のようにして作成した。

【0021】まず、幅15cm、長さ20cm、厚さ1mmのソーダ石灰ガラス板1をパイロゾル成膜装置にセットして、チタンテトライソプロポキシド0.5molをアセチルアセトン1Lに溶かした原料溶液を超音波により霧化させて20ml/minで上記装置へ導入して500℃で約80分間成膜することにより、ガラス板1の上に膜厚4.7 $\mu\text{m}$ の酸化チタン薄膜2が形成された。このガラス板の一部を切断し薄膜を薄膜X線回折分析で観測したところ、アナターゼ結晶を含むものであった。

【0022】次に、得られた酸化チタン光触媒薄膜を付けたガラス板の防汚機能の指標となる油脂分解活性と透明性の指標となる光直線透過率を以下の方法で測定した。

【0023】防汚機能測定法

防汚機能の指標としてリノール酸を主成分とする市販のサラダ油の分解実験を行った。酸化チタン薄膜をつけたガラス板の表面に紙で薄くサラダ油を1 $\text{cm}^2$ 当たり0.1~0.15mgになるよう塗布した。塗布量は塗布前後の重量測定により求めた。少なくとも300~400nmの光の一部を含む紫外線光の光をガラス板表面で5mW/ $\text{cm}^2$ となるように設置して照射後、経過時間と重量変化量の関係を求めるため所定時間におけるガラス板の重量を精密天秤で測定し、分解活性の指標とした。

【0024】光直線透過率の測定

酸化チタンを付けたガラス板の一部を切断し幅10mm、長さ20mmの試料を準備した。同様な試料を酸化チタンを付けていないガラス板で準備して、片方を試料側、片方を参照側として、島津製UV-3100PC分光光度計により550nmと365nmの波長の光に対する直線透過率を測定した。

【0025】上述の方法による測定結果は、サラダ油分解活性が12.5 $\mu\text{g}/\text{Hr. cm}^2$ 、波長550nmの光に対する直線透過率が75%、波長365nmの光に対する直線透過率が10%であり、優れた油脂分解活性と十分な透明性を有することが確認できた。

【0026】また、上記酸化チタン薄膜を付けたガラス

板の裏面から紫外線ランプであるブラックライトFL10BLB（東芝ライテック株式会社の商品名）により光を照射して酸化チタン薄膜面で $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光照射強度になるよう調節して、同様にサラダ油分解活性を調べたところ、上記の場合とほぼ同じ、 $11.7\text{ }\mu\text{g}/\text{Hr}\cdot\text{cm}^2$ の油脂分解活性が得られることが確認された。このことはガラス板の片面に本発明による酸化チタン光触媒膜を付けた場合、酸化チタン膜をつけた面からの光だけではなく、裏面からの光も十分利用できることを示している。

【0027】＜実施例2～4＞実施例1と同様にして酸化チタン薄膜の膜厚を変えたほかは実施例1と同様の構成を有し同様の方法で製造したものであるので、各実施例の膜厚、サラダ油分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図2に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0028】図2の表に示されるように、各実施例とも優れた油脂分解活性と十分な透明性を有していることが分かる。

【0029】＜実施例5～7＞これらの実施例は、図3に示したように実施例1における酸化チタン薄膜2とガラス板1との間に、 $\text{SiO}_2$ 膜からなるプレコート膜をディップコートによって形成したほかは実施例1と同様の構成を有し同様の方法で製造したものであるので、各実施例の膜厚、並びに油脂分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図2に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0030】図2の表に示されるように、プレコート薄膜層がない実施例1～4に比較して、酸化チタン薄膜を薄くしても優れた油脂分解活性を示すことから、より高い透明性を確保できることが分かる。

【0031】＜実施例8＞この実施例は、実施例7における酸化チタン薄膜2に銀を添加したものである。酸化チタン薄膜を膜厚 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ になるまで実施例7と同様に付けたガラス板を、幅 $10\text{ cm}$ 、長さ $15\text{ cm}$ 、深さ $1\text{ cm}$ のガラス容器に入れ、1%の硝酸銀水溶液 $30\text{ ml}$ を加えて、 $400\text{ W}$ の高圧水銀灯を40分間照射し、酸化チタン薄膜に金属銀を光還元により微量析出させた。銀付着量はSEM-EDS法により求め、サラダ油分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図2に表にしてまとめて掲げた。

【0032】＜実施例9＞この実施例では、実施例5～7と同様な方法により酸化チタン薄膜2とガラス板1との間に $\text{SiO}_2$ 膜からなるプレコート薄膜をディップコートによって形成し、さらにその上に第二のプレコート薄膜として酸化錫を8%含む酸化インジウム薄膜（ITO膜）よりなるプレコート薄膜を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚で前記パイロソル装置によって成膜し、その後実施例1と同様の方法により酸化チタン薄膜を設けた構成としたものであり、プレコート薄膜の膜厚、並びに油脂分解活性測

定結果及び光直線透過率測定結果を、図2に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0033】図2の表からも分かるように、実施例5～7の場合と同様プレコート層のない酸化チタン薄膜の場合より薄い膜で高いサラダ油分解活性を示すものが得られている。また、この実施例9の場合、透明導電膜がプレコートされているため、ガラス板を透過する電磁波も弱くなっており、更に、静電気によるゴミの付着も少なくなっていた。

10 【0034】＜比較例1＞この比較例は、実施例1における酸化チタン薄膜2の膜厚を $0.05\text{ }\mu\text{m}$ と薄くしたほかは実施例1と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、この比較例の膜厚、並びに油脂分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図2に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0035】図2の表に示されるように、この比較例では、透明性は良いが、殆ど油脂分解活性を示さないことが分かる。

20 【0036】＜比較例2＞この比較例は、実施例1における酸化チタン薄膜2の成膜時の温度を $360^\circ\text{C}$ に変えたほかは実施例1と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、この比較例の膜厚、並びに油脂分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図2に表にして掲げてその詳細説明は省略する。なお、この酸化チタン薄膜を設けたガラス板の場合、酸化チタン薄膜2にはアナターゼ結晶が全く含まれていないことが、薄膜X線回折によって確認された。

【0037】なお、本発明に使用する窓用ガラスの組成は、通常の建築物の窓ガラスや、自動車、電車などの輸送機器の窓ガラスに使用されているガラスの組成であれば特に制限はない。

【0038】酸化チタン薄膜の油脂分解活性は、基体のガラス板がソーダライムガラスなどの場合、基体から拡散してくるナトリウム等のアルカリ成分により阻害されるので、こうした成分の拡散防止のため基体上にプレコート薄膜を設けることが望ましい。これによって安価なソーダライムガラスなどのアルカリ成分が拡散する恐れのあるガラスでも有利に使用できる。

30 【0039】酸化チタン薄膜は厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると透明性はあるが活性が低い実用性に乏しくなり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると活性を高く維持できる上に光の干渉による着色も減少する利点はあるものの、膜が白濁傾向となり膜の剥離が起きたり成膜時間が長くなるなどの欠点も発生しやすくなる。

40 【0040】また、成膜する酸化チタンの膜厚を大きく例えば $0.3\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ とし、酸化チタン薄膜中のナトリウム濃度を傾斜的に低下させ、薄膜表面近傍においての酸化チタンを光触媒として活用することも可能であり、この場合、プレコート薄膜を省略することができ

【0041】プレコート薄膜は厚さ0.02 $\mu$ m~1 $\mu$ mであり、0.02 $\mu$ m未満ではアルカリ拡散は防止能力が低くなり、1 $\mu$ mを超えるとアルカリ拡散防止能力には支障ないものの、光透過性が低下し、成膜条件が煩雑となるため好ましくない。プレコート薄膜を設けることで基体からのナトリウム等のアルカリ成分の拡散を防止できるので、酸化チタン薄膜の膜厚を薄くすることができ、より可視光領域で透明性の高い自己クリーニング性を有する窓用ガラスを得ることができる。

【0042】プレコート薄膜の組成は、可視光透過率が10高く、基体からのナトリウムの拡散を押さえることが可能な薄膜なら制限はなく、例えばSiO<sub>2</sub>薄膜、酸化錫薄膜、インジウム添加酸化錫薄膜、酸化インジウム薄膜、錫添加酸化インジウム薄膜、酸化ゲルマニウム薄膜、アルミナ薄膜、ジルコニア薄膜、SiO<sub>2</sub>+MO<sub>x</sub>(MO<sub>x</sub>はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物)薄膜をその例として挙げることができるが、アルカリ拡散防止能の見地から、酸化珪素薄膜、またはSiO<sub>2</sub>にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を5重量%程度添加した薄膜が20特に望ましい。

【0043】また、特に電磁波シールド機能を付与するため、プレコート薄膜の中の一層に導電性薄膜を設ける場合は、可視光に対する透明性と導電性を併せ持つ酸化錫薄膜、インジウム添加酸化錫薄膜、酸化インジウム薄膜、錫添加酸化インジウム薄膜などが望ましく、中でも酸化錫を5~10%含む酸化インジウム透明薄膜は高い可視光透過率と優れた導電性を有しているので好ましい。

【0044】さらに、光触媒活性の高い酸化チタン薄膜を得るための必要条件は、少なくともアナターゼ結晶を含むことが必要である。アナターゼ結晶は、成膜温度または成膜後の熱処理温度が高いと相転移して一部がルチル結晶に変化するのルチル結晶を含んだアナターゼ結晶の酸化チタン薄膜も好適に用いられる。しかし、高温でアナターゼ結晶のすべてをルチル結晶にすると相転移による酸化チタンの薄膜の白濁が生じるので可視光透過率を減少させるため好ましくない。

【0045】本発明において酸化チタン薄膜及びプレコート薄膜の成膜法としては、通常用いられている成膜法はすべて使用可能である。即ち、化学的气相析出法(CVD法)やスプレー法、ゾル溶液の吹き付け法、超音波によるミストを熱分解させるパイロソル法、ディップ法、スピンコート法、印刷法などの化学的成膜方法だけではなく、物理的成膜法としてのスパッター法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、微粉末やゾルを用いた溶射法など様々な成膜法が採用可能である。中でも、窓用ガラスへの成膜を考えると、CVD法、スプレー法、パイロソル法などの窓用ガラス製造工程中へ組み込みが可能な成膜法が工業生産を考えた場合には有利である。50

但し、基体をガラス軟化点以上の高温例えば600℃以上の高温に保つ必要のある成膜法は、基体であるガラス板の変形や基体からのナトリウム等のアルカリ成分の拡散を促進するため、好ましくない。

【0046】プレコート薄膜を製造する薬剤としては、SiO<sub>2</sub>を生成するものとしては、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などのシリコンアルコキシド及びその縮合物やSiCl<sub>4</sub>などのシリコンハロゲン化合物などがあり、酸化錫を形成するものとしては、Sn(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Sn(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Sn(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Sn(AcAc)<sub>4</sub>、Sn(OCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>などがあり、酸化インジウムを生成するものとして、In(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、In(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、InCl<sub>3</sub>、In(AcAc)<sub>3</sub>、In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oなどがあり、酸化ゲルマニウムを生成するものとしては、Ge(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Ge(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub>などがあり、アルミナを生成するものとしては、Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7-1</sub>)<sub>3</sub>、Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>、In(AcAc)<sub>3</sub>、In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oなどがあり、五酸化リンを生成するものとして、P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、PO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などがあり、酸化ほう素を生成するものとして、B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、B(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、B(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>、B(AcAc)<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>などがあり、これら通常使用可能な化合物またはそれらの混合物が使用できる。なお、化学式中、AcAcはCH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>(アセチルアセトナート)を示す。

【0047】酸化チタン薄膜を製造する薬剤としては、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7-1</sub>)<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>などのチタンアルコキシド、チタンアルコキシドにエチレングリコールなどのグリコール類、酢酸や乳酸などのカルボン酸類、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、アセチルアセトンなどの $\beta$ -ジケトン類との付加反応物や錯体、及びTiCl<sub>4</sub>などの塩化物をエタノールなどの汎用アルコール、酢酸エステルや $\beta$ -ジケトンなどの溶剤に溶解したものまたはそれらの混合物などが使用できる。

【0048】光触媒反応を促進させるために公知の方法により種々の添加物を加えることも可能である。例えば光透過性を失わない程度に、微量の金属(金、白金、パラジウム、銀、銅、亜鉛)を光触媒反応を利用した光電着法により酸化チタン薄膜に均一に担持させて、油分解活性の向上による高い自己クリーニング性を持たせたり、高い抗菌活性を持たせたりすることも可能である。

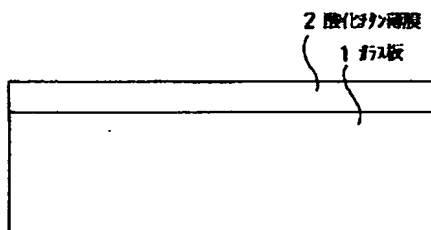
【0049】さらに、電磁波シールド機能を付与するためにプレコート層の上にインジウムドープ酸化錫膜を形成させて導電性を付与し、更にその上に酸化チタン薄膜を形成することにより、外部からの電磁波を本発明にかかる窓ガラスによってシールドすることも可能である。

【0050】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明にかかる窓

用ガラスは、ガラス板の少なくとも一方の面に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設けた窓用ガラスであって、前記酸化チタン薄膜を、波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率が50%以下であるとともに、少なくとも300~400nmの波長の光を含む紫外線光を5mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射したときに薄膜1cm<sup>2</sup>あたり1時間につきリノール酸を0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことにより、窓用ガラスとしての十分な光透過性を確保しつつ特に通常の生活空間で付着する程度の量の油脂成分をも効果的に分解して画

【図1】



期的な自己クリーニング性能を得ることを可能にしている。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にかかる窓用ガラスの断面図

【図2】実施例6にかかる窓用ガラスの断面図

【図3】実施例1~9及び比較例1~3の特性を表に示した図である。

【符号の説明】

1…ガラス板、2…酸化チタン薄膜層、3…プレコート層（SiO<sub>2</sub>）層。

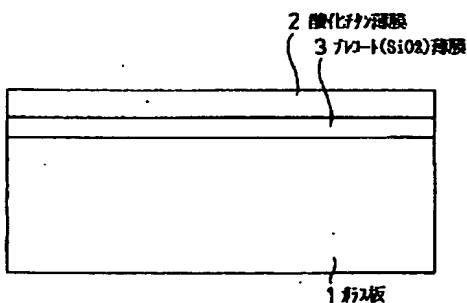
【図2】

	ガラス組成	チタン膜組成厚さ	酸化チタン膜厚	可視光透過率	紫外光透過率	油脂分解活性
実施例1	7-ガラス	種類μm	4.7	15	10	*1 12.5
実施例2	7-ガラス	無し-	2.3	82	12	10.8
実施例3	7-ガラス	無し-	1.8	86	13	9.8
実施例4	7-ガラス	無し-	0.3	91	16	5.4
実施例5	7-ガラス	SiO <sub>2</sub> 0.03	0.3	90	14	8.4
実施例6	7-ガラス	SiO <sub>2</sub> 0.1	1.6	89	12	11.2
実施例7	7-ガラス	SiO <sub>2</sub> 0.1	2.0	83	10	12.4
実施例8	7-ガラス	SiO <sub>2</sub> 0.1	2.0	80	8	13.0
実施例9	7-ガラス	SiO <sub>2</sub> 0.1 ITO 0.2	1.4	84	12	10.9
比較例1	7-ガラス	無し-	0.05	95	35	0.4
比較例2	7-ガラス	SiO <sub>2</sub> 0.1	2.8	69	28	0.3以下
比較例3	7-ガラス	SiO <sub>2</sub> 0.1	5.5	61 **	7	12.7

\*1:単位はμg/Br・cm<sup>2</sup>

\*2:試料が白濁していた

【図3】





## フロントページの続き

(71)出願人 592116165  
橋本 和仁  
神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の2  
ニューシティ本郷台D棟213号

(71)出願人 594180092  
彌田 智一  
神奈川県厚木市森の里3丁目12番地 ヘル  
ブリーズ森の里2号棟301号

(72)発明者 藤嶋 昭  
神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5

(72)発明者 橋本 和仁  
神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニ  
ューシティ本郷台D棟213号

(72)発明者 彌田 智一  
神奈川県厚木市森の里3丁目12番地 ヘル  
ブリーズ森の里2号棟301号

(72)発明者 深山 重道  
神奈川県小田原市高田680番地

(72)発明者 吉本 哲夫  
神奈川県小田原市高田345番地 日本曹達  
株式会社小田原研究所内

(72)発明者 斉藤 徳良  
東京都千代田区大手町2-2-1 日本曹  
達株式会社内